```
S PN=FR 2650268
              1 PN=FR 2650268
      $1
? T S1/7
 1/7/1
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.
008578470
WPI Acc No: 1991-082502/ 199112
 Low borate content glass for fibres - has magnesium and calcium oxide(s)
  to replace part of boric oxide retaining good chemical resistance
Patent Assignee: NIPPON ELECTRIC GLASS CO (NIUM ); NIPPON SHEET GLASS CO
  LTD (NIPG )
Inventor: NAKA J; YAMAMOTO S
Number of Countries: 002 Number of Patents: 003
Patent Family:
Patent No
             Kind
                    Date
                            Applicat No
                                           Kind
                                                  Date
                                                           Week
FR 2650268
              A
                  19910201 FR 908240
                                            A
                                                19900629
                                                          199112 B
                  19910218 JP 89170637
JP 3037136
              Α
                                            Α
                                                19890630
                                                          199113
JP 96022764
             B2 19960306 JP 89170637
                                                19890630
                                            Α
                                                          199614
Priority Applications (No Type Date): JP 89170637 A 19890630
Patent Details:
Patent No Kind Lan Pq
                        Main IPC Filing Notes
JP 96022764
             B2
                    3 C03C-013/00
                                    Based on patent JP 3037136
Abstract (Basic): FR 2650268 A
        A composition for a glass is claimed made up of the following
```

A composition for a glass is claimed made up of the following compounds by weight. SiO2 54.5 to 57%, Al2O3 13 to 16%, B2O3 5 to 7.5%, CaOn 21 to 23%, MgO 0.6 to 3%, (CaO+MgO) 21.6 to 24%, Na2O 0 to 1%, K2O 0 to 1%, (Na2O+K2O) 0 to 1%, TiO2 0 to 1%, F32O3 0 to 1%.

Characteristically there is no Li2O, ZnO or F2 in the glass. Glass fibres of the same composition are also claimed.

The particular proportions of each of the base compounds of SiO2, Al2O3 and CaO are chosen to give a particular range of properties for the glass. A lower % of SiO2 gives lower chamiecal resistivity and a higher % makes fusion more difficult, with the resultant glass having a tendency to devitrify. Lower Al2O3 %'s mean more devitrification and a higher liquidus temp., whilst a higher % makes it more difficult to form fibres. The use of MgO helps lower the fusion temp., and helps prevent devitrification without the use of a large amount of B2O3 or adding extra CaO, reducing the chemical resistance of the glass.

ADVANTAGE - A good glass for forming continuous fibres, without the use of large amounts of costly B2O3 is possible. It also has the advantage of reducing rducing the evaporation of B2O3 from the glass surface giving a heterogeneous product. The environmental disadvantages of using F2 in the glass as a flux are avoided, as is the extra cost of using ZnO or Li2O as a flux. The borate is compensated for by adding the lower priced MgO rather than extra CaO which would make the glass more liable to chemical attack.

Dwg.0/0

Derwent Class: F01; L01

International Patent Class (Main): C03C-013/00

International Patent Class (Additional): C03C-003/08

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

Nº de publication :

2 650 268

21) Nº d'enregistrement national :

90 08240

(61) Int CI* : C 03 C 3/085.

DEMANDE DE BREVET D'INVENT

A1

ELECTRIC

22 Date de dépôt : 29 juin 1990.

(30) Priorité : JP. 30 juin 1989, nº 170 637/89.

.

(72) Inventeur(s): Shigeru Yamamoto: Jun Naka.

dīte :

NIPPON

Demandeur(a) : Société

GLASS CO., LTD. - JP.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 5 du 1° février 1991.

Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(73) Titulaire(s):

(74) Mandataire(s) : Cabinet Hemburger.

(64) Verre pour fibres de verre.

57) el L'invention concerne un verre destiné à la fabrication de fibres de verre.

b) Varra caractárisé en ce qu'il présente la composition suivante : 54,5 à 57 % en poids de \$i0₂, 13 à 16 % en poids de Al₂O₂, 5 à 7,5 % en poids de B₂O₃, 21 à 23 % en poids de C₂O₁, 0,6 à 3 % en poids da MgO, 21,6 à 24 % en poids de C₂O₁, 0,6 à 3 % en poids da MgO, 21,6 à 24 % en poids de C₂O + MgO, 0 à 1 % en poids de Na₂O, 0 à 1 % en poids de Na₂O, 0 à 1 % en poids de Na₂O + K₂O, 0 à 1 % en poids de TiO₂, et 0 à 1 % en poids da Fe₂O₃, cette composition de verre étent exempte ou pretiquement exempte de Li₂O, de ZnO et de Fe

d L'invention s'applique à du verre pour fibres de verre.

"Verre pour fibres de verre"

La présente invention concerne un verre et plus particulièrement un verre destiné à la production de fibres de verre continues à partir de celui-ci par amincissement, ce verre étant bon marché et n'étant pas sensible au problème de la pollution de l'environnement pendant sa production.

On connaît classiquement comme verre typique pouvant être aminci en fibres continues pour un usage 10 industriel, ce qu'on appelle le "Verre E" décrit dans le brevet U.S.A. N° 2 334 691. Ce verre présente la composition suivante : 52 à 56 % en poids de SiO₂, 12 à 16 % en poids de Al₂O₃, 16 à 19 % en poids de CaO, 3 à 6 % en poids de MgO, et 9 à 11 % en poids de B₂O₃.

connaît ce qu'on appelle le "Verre 621" qu'on prépare en supprimant le MgO de la formule du "Verre E" et en augmentant à la place la proportion de CaO. Cela est décrit dans le brevet U.S.A. H° 2 571 074. Le "Verre 20 621" présente la composition suivante : 52 à 56 % en poids de 8102, 12 à 16 % en poids de Al₂O₃, 19 à 25 % en poids de CaO et 8 à 13 % en poids de B₂O₃.

Dans les deux "Verre E" et "Verre 621", la composition de base est une composition eutectique à base de BiO₂-Al₂O₃-CaO. Dans ces verres, pour

10

15

20

25

2

faciliter la fabrication et en particulier la fusion des verres, le SiO_2 est partiellement remplacé par du B_2O_3 , ou le CaO est partiellement remplacé par du MgO et la teneur en B_2O_3 est généralement de 8 % en poids ou plus.

Cependant, en ce qui concerne l'utilisation de B2O3, il est apparu récemment que se posaient des problèmes liés à ce que les matières premières du B2O3 sont chères, à ce que le B2O3 peut s'évaporer dans le processus de fusion des verres indiqués ci-dessus, et à ce que la vaporisation du B2O rend la composition des couches de surface des verres différente de celle des verres ci-après, et provoque des inhomogénéités. L'inhomogénéité des verres provoque des cassures des fibres pendant le processus de cuisson et conduit à une importante réduction de productivité. Dans ces conditions, on a proposé des compositions de verre présentant une moins grande teneur en B203. Par exemple, une composition de verre présentant les proportions suivantes : 54 à 55 % en poids de SiO2, 13 à 14 % en poids de Al₂O₃, 5,5 à 6,8 % en poids de B2O3, 22 à 24 % en poids de CaO, et 0,2 à 0,5 % en poids de MgO, est proposée dans le brevet U.S.A. N° 4 166 747.

Dans cette composition, on ajoute le MgO en proportion de 0,2 à 0,5 % en poids pour diminuer la teneur en B₂O₃. Cependant, lorsqu'on considère les exemples décrits dans ce brevet U.S.A., le MgO n'est pas en fait ajouté mais se trouve contenu sous forme d'impureté, et la quantité de MgO pouvant être présente sous forme d'impureté est limitée à 0,2 à 0,5 % en poids. Cette quantité est insuffisante pour obtenir l'effet du MgO.

Dans la publication de brevet Japonais 1-35 27008, on propose un verre pour fibres de verre

25 .

3

présentant une moins grande teneur en B₂O₃. Dans ce verre cependant, on augmente la quantité de CaO pour compenser la diminution de B₂O₃. Par suite, ce verre présente les inconvénients de se dévitrifier facilement et de ne pas être résistant aux produits chimiques.

Dans la publication de brevet Japonais 1-27009, on propose un autre verre pour fibres de verre présentant une teneur réduite en B_2O_3 . Dans ce verre cependant, on ajoute du ZnO pour compenser la diminution de B_3O_3 . Cependant, comme les matières premières du ZnO sont plus chères que celles du B_2O_3 , le remplacement du B_2O_3 par du ZnO n'est pas avantageux en termes de coût.

De plus, d'autres verres pour fibres de verre présentant une teneur réduite en B₂O₃ sont également proposés dans les demandes de brevet japonais publiées 60-264 345, 61-155 227 et 62-162 649. Cependant, ces verres contiennent du F₂ comme fondant et le F₂ s'évapore au cours du processus de fusion en posant un problème de pollution de l'environnement. Par suite, il n'est pas préférable d'inclure du F2 dans les compositions de verre.

Dans la demande de brevet japonais publiée 48-37 411, on propose de remplacer le F₂ par du Li₂O comme fondant. Cependant, les matières premières du Li₄O sont beaucoup plus chères que celles du F₂.

Ainsi, on fait fondre facilement les verres classiques à amincir pour former des fibres continues, en introduisant comme fondant du B₂O₃ en proportion de 8 en poids ou plus, ou du F₂. Cependant, le B₂O₃ est cher et tend à s'évaporer considérablement pendant le processus de fusion, tandis que le F₂ se vaporise dans l'air en posant un problème de pollution de l'environnement. Par suite, il est souhaitable que la

10

15

25

30

35

4

composition du verre ne contienne pas de F_2 et que la teneur en B_2O_3 soit réduite au maximum.

Cependant, si l'on augmente seulement la proportion de CaO pour résoudre le problème de la difficulté de fusion de la composition de verre lorsqu'on diminue la proportion de B₂O₃, un autre problème apparaît du fait qu'une dévitrification tend à se produire dans le verre de sorte qu'il devient difficile d'amincir ce verre pour former des fibres continues. Si, en variante, on compense la diminution de B₂O₃ en ajoutant du ZnO, la composition de verre devient plus coûteuse.

La présente invention a donc pour but de créer un verre particulièrement bien adapté à la fabrication de fibres continues à partir de celui-ci, ce verre ne contenant pas de matériaux polluant l'environnement tels que par exemple le F_2 , et ne compenser la réduction đe nécessitant pas d'utilisation du B2O3 par du ZnO đu et relativement chers, ce verre permettant en outre de s'affranchir complètement ou pratiquement complètement du problème d'apparition de la dévitrification, et de fabriquer des fibres de verre à partir de celui-ci.

A cet effet, la présente invention concerne un verre et une fibre de verre, caractérisés en ce qu'ils présentent la composition suivante : 54,5 à 57 % en poids de SiO₂, 13 à 16 % en poids de Al₂O₃, 5 à 7,5 % en poids de B₂O₃, 21 à 23 % en poids de Cao, 0,6 à 3 % en poids de MgO, 21,6 à 24 % en poids de CaO. + MgO, 0 à 1 % en poids de Na₂O, 0 à 1 % en poids de K₂O, 0 à 1 % en poids de Na₂O, 0 à 1 % en poids de CaO. + composition de verre étant exempte ou pratiquement exempte de Li₂O, de ZnO et de F₂.

La présente invention est basée sur la

15

20

25

découverte du fait que, lorsqu'on diminue la teneur en BrO3 de la composition de verre le problème de la propriété de fusion d'une composition de verre est notablement réduite, peut être résolu en optimisant la teneur en EgO et CaO de la composition de verre.

Dans les verres classiques tels que le "Verre E" et les autres verres décrits ci-dessus, les compositions de base sont des compositions à base de SiO₂ - Al₂O₃ - CaO. Une partie du compositions de base est remplacée par du B2O3 servant de fondant. Par suite, si la diminution de B2O3 est simplement compensée par du SiO2, les propriétés fusion de ces verres sont détériorées. Si, variante, on compense simplement la diminution de B203 par du Al₂O₃, non seulement les propriétés de fusion encore une détériorées mais des verres sont dévitrification peut facilement se produire. Dans cas où la compensation ci-dessus est effectuée en utilisant du CaO, si la proportion de CaO est excessive, la résistance des verres aux produits chimiques est également amenée à se détériorer, et une dévitrification peut se produire.

on a découvert qu'on pouvait empêcher efficacement la détérioration ci-dessus de la résistance aux produits chimiques et l'apparition de la dévitrification, en remplaçant une partie du CaO par du MgO. Cet avantage particulier ne peut être obtenu que lorsque les proportions de CaO et de MgO sont contrôlées avec précision dans leurs plages respectives convenables, car la composition de verre est basée sur sa composition eutectique et un léger écart par rapport à cette composition peut conduire à une augmentation importante de la température de liquidus et à l'apparition de la dévitrification.

Pour les raisons ci-dessus et autres, le

15

20

25

30

35

. 6

verre selon la présente invention est défini de manière à présenter la composition suivante : 54,5 à 57 % en poids de SiO₂, 13 à 16 % en poids de Al₂O₃, 5 à 7,5 % en poids de B₂O₃, 21 à 23 % en poids de CaO, 0,6 à 3 % en poids de MgO, 21,6 à 24 % en poids de CaO + MgO, 0 à 1 % en poids de Na₂O, 0 à 1 % en poids de K₂O, 0 à 1 % en poids de Na₂O + K₂O, 0 à 1 % en poids de TiO₂ et 0 à 1 % en poids de Fe₂O₃, cette composition de verre étant exempte ou pratiquement exempte de Li₂O, ZnO et F₂.

On décrira maintenant plus en détails les plages de proportions ci-dessus de chacun des éléments.

SiO₂ est l'un des éléments qui constituent la structure de base du verre. Lorsque la teneur en SiO₂ est inférieure à 54,5 % en poids, la résistance du verre aux produits chimiques se détériore, tandis que lorsque la teneur en SiO₂ dépasse 57 % en poids, la fusion du verre devient difficile et la dévitrification a tendance à se produire.

 ${\rm Al}_2{\rm O}_3$ est également l'un des éléments qui constituent la structure de base du verre. Lorsque la teneur en ${\rm Al}_2{\rm O}_3$ est inférieure à 13 % en poids, la température liquidus augmente et la dévitrification a tendance à se produire, tandis que lorsque la teneur en ${\rm Al}_2{\rm O}_3$ dépasse 16 % en poids, la viscosité du verre en fusion augmente de sorte que la fusion du verre et son amincissement pour former des fibres continues deviennent difficiles.

 B_2O_3 sert de fondant permettant de diminuer la viscosité du verre en fusion et de faciliter la fusion du verre et son amincissement pour former des fibres continues. Lorsque la teneur en B_2O_3 est inférieure à 5 % en poids, la viscosité du verre en fusion augmente à un point tel qu'il devient difficile

7

de l'amincir pour former des fibres continues. Au contraire, lorsque la teneur en B2O3 dépasse 7,5 % en poids, le verre devient cher et la quantité de B2O3 qui s'évapore du verre en fusion augmente de sorte que le verre devient inhomogène.

CaO est l'un des éléments qui constituent la strucutre de base du verre, et sert également de fondant. Lorsque la teneur en CaO est inférieure à 21 % en poids, la viscosité du verre en fusion du verre et son amincissement pour former des fibres continues deviennent difficiles. Au contraire, lorsque la teneur en CaO dépasse 23 % en poids, la dévitrification a tendance à se produire et la résistance du verre aux produits chimiques se détériore.

MgO empêche l'apparition de la dévitrification et sert de fondant. Cependant, lorsque la teneur en MgO est inférieure à 0,6 % en poids on ne peut empêcher suffisamment la dévitrification, tandis que lorsque la teneur en MgO dépasse 3 % en poids, la dvitrification a tendance à se produire.

Lorsque la teneur totale en CaO et en MgO est inférieure à 21,6 % en poids, la viscosité du verre en fusion augmente, tandis que lorsque la teneur totale en CaO et en MgO dépasse 24 % en poids, la dévitrification a tendance à se produire.

Chacun des éléments de Na₂O, K₂O, TiO₂ et Fe₂O₃ peut être contenu dans le verre sous forme d'impuretés, dans une proportion de 1,0 % au moins. Plus précisément, lorsque la proportion de chacun des éléments de Na₂O et K₂O dépasse 1,0 % en poids, les caractéristiques électriques du verre sont détériorées de sorte que la limite supérieure de la proportion de ces éléments est de 1 % en poids. De plus, lorsque la proportion de chacun des éléments de TiO₂ et Fe₂O₃ dépasse 1,0 % en poids, le verre devient coloré, de

30

8

sorte que la limite supérieure de la proportion de ces éléments est de 1,0 % en poids.

Example 1

Un mélange des éléments suivants a été placé dans un creuset de platine et fondu à 1500° C pendant 4 heures :

		8 en poids
10	sio ₂	55,3
	A1 ₂ 0 ₃	13,9
	B ₂ O ₃	6,8
	MgO	1,8
15 .	CaO	21,4
	Nazo	0,3
	. к ₂ 0	0,1
	Fe ₂ 0 ₃	. 0,2
20 '	TiO ₂	0,2
	•	

Après la fusion, on a fait passer la composition de verre en fusion sur une plaque de carbone pour la recuire, ce qui a permis de préparer des échantillons de verre pour les mesures suivantes :

La viscosité du verre, a été mesurés par le procédé de tirage d'une bille de platine.

La température de formation de fibre du verre correspond à la température pour laquelle la viscosité du verre en fusion a atteint 102 pascalseconde.

La température de fusion du verre correspond à la température pour laquelle la viscosité du verre en fusion a atteint 10² pascal-seconde.

La température liquidus du verre a été 35 mesurée par un examen visuel de la vitrification du

verre lorsqu'en laisse séjourner dans un four à gradient de température des particules finement divisées du verre, la taille de ces particules se situant entre 297 x10⁻⁶⁶ et 500 x10⁻⁶⁶.

La résistance du verre aux produits chimiques a été mesurée par un essai de résistance à l'acide en utilisant une poudre du verre. Des particules finement divisées du verre présentant une taille de particules se situant dans la plage de 297 x10-6 à 500 x10-6 ont été ajoutées à une solution à 10 % d'acide sulfurique, et l'on a laissé séjourner les particules dans la solution d'acide à 80° C pendant 16 heures, puis on a ensuite mesuré le taux de diminution de poids de la poudre de verre. Les résultats des essais ci-dessus sont indiqués dans le TABLEAU.

Exemples 2 à 6 et Exemple Comparatif

La procédure de l'Exemple 1 a été répétée, sauf que la formule de l'échantillon de verre de l'Exemple 1 a été remplacée par les formules indiquées dans le TABLEAU, et l'on a esefectué les mêmes essais que dans l'Exemple 1.

Les résultats sont indiqués dans le TABLEAU ci-dessous.

25.

20

30

2650268

10

TABLEAU	KKEMPLR	COMPARATIF	54,3	13,4	5'9	6,0	23,7	. 5'0	1'0	0,2	s'0 ·	5'0	1218	1402	1115	19,5
	BXEMPLES	9	54,8	13,9	6,8	1,8	22,0	0,2	0,1	0,2	2'0	ì	1205	1392	1088	5,8
		5	55,4	14,3	6,2	1,7	21,7	0,2	0,1	2'0	2,0	l	1212	1403	1085	5,2
		4	56,1	13,5	5,8	2,2	21,6	0,3	0,1	0,2	0,2		1217	1410	1095	3,8
		3	55,3	14,0	6,7	1,3	21,9	0,3	0,1	0,2	0,2	1.	1214	1398	1082	5,1
		2	55,2	13,9	8'9	8,0	22,5	0,3	0,1	0,2	0,2	-	1210	1395	1080	5,5
		7	55,3	13,9	8,9	1,8	21,4	0,3	0,1	0,2	0,2	,	1212	1405	1083	4,0
		COMPOSITION	5102	A12 ⁰ 3	B ₂ O ₃	MgO	CaO	0 ² eN	K20	Fe ₂ Q ₃	T102	F2	Température de formation de fibre (°C)	Température de fusion (°C).	Température de 11quídus (°C)	Résistance à l'acide (%)

35

Les résultats indiqués dans le TABLEAU cidessus montrent que les échantillons de verre des Exemple 1 à 6 présentent des températures de formation de fibre de 1220° C ou moins, et des températures de fusion de 1420° C. Ces échantillons présentent donc d'excellents propriétés de formation

de fibre et de fusion. De plus, les températures liquidus des échantillons sont de 1100° C ou moins, ce qui indique qu'il ne se produit qu'une dévitrification très fiable dans ces verres.

Au contraire, l'échantillon de verre de l'Exemple comparatif présente une température liquidus élevés du fait de sa teneur élevée en CaO, et présente de mauvaises propriétés de formation de fibre. De plus, du fait de la teneur insuffisante en SiO₂, le taux de diminution de poids obtenu dans l'essai de résistance à l'acide est grand de sorte que ce verre présente une mauvaise résistance aux produits chimiques.

Ainsi, selon la présente invention, on obtient un vere à teneur réduite en B₂O₃, qui convient très bien à la fabrication de fibres continues et présente d'excellentes propriétés de formation de fibre et de fusion. Dans la présente invention, grâcs à la réduction de la teneur en B₂O₃ on peut éviter l'inhomogénéité du verre qui pourrait sinon être produite par l'évaporation de B₂O₃, ce qui permet ainsi d'améliorer la qualité du verre. De plus, grâce à la réduction de la teneur en B₂O₃ et à la suppression de Li₂O et ZnO, on peut réduire le coût du verre.

De plus, le verre selon la présente invention présents une excellente résistance aux produits chimiques. Enfin, comme la composition de verre ne contient pas de F2, il ne se pose aucun problème de

. 12

pollution de l'environnement pendant la fabrication du verre.

.

13

REVENDICATIONS

1°) Verrs caractérisé en ce qu'il présente la composition suivante : 54,5 à 57 % en poids de BiO₂, I3 à 16 % en poids de Al₂O₃, 5 à 7,5 % en poids de B₂O₃, 21 à 23 % en poids de CaOn, 0,6 à 3 % en poids de MgO, 21,6 à 24 % en poids de CaO + MgO, 0 à 1 % en poids de Ra₂O, 0 à 1 % en poids de K₂O, 0 à 1% en poids de Na₂O + K₂O, 0 à 1 % en poids de TiO₂, et O à 1 % en poids de Ye₂O₃, cette composition de verre étant exempte ou pràtiquement exempte de Li₂O, de 2nO et de Y₂.

2°) Fibres de verre caractérisé en ce qu'elles présentent la composition suivante : 54,5 à 57% en poids de SiO₂, 13 à 16 % en poids de Al₂O₃, 5 à 7,5 % en poids de B₂O₃, 21 à 23 % en poids de CaOn, 0,6 à 3 % en poids de MgO, 21,6 à 24 % en poids de CaO + MgO, 0 à 1 % en poids de Na₂O, 0 à 1 % en poids de K₂O, 0 à 1 % en poids de TiO₂, et 0 à 1 % en poids de Fe₂O₃, cette composition de verre étant exempte ou pratiquement exempte de Li₂O, de ZnO et de F₂.

25

.30